

15

(54) RUST PREVENTIVE STEEL PLATE EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE, PLATING ADHESION AND ELECTRODEPOSITION COATING SUITABILITY

- (11) 5-287581 (A) (43) 2.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-96330 (22) 16.4.1992
 (71) KAWASAKI STEEL CORP (72) HIROKI NAKAMARU(4)
 (51) Int. Cl.⁵. C25D5/26, C23F15/00

PURPOSE: To develop a rust preventive steel plate excellent in corrosion resistance, plating adhesion and electrodeposition coating suitability by plating both sides of the steel plate with a three element alloy of Zn-Cr-C having a specific composition and forming a Fe-P alloy layer at least on one side face.

CONSTITUTION: Both sides of the steel plate is electroplated with the Zn-Cr-C based three elemental alloy containing 0.5-40% Cr, 0.5-5% C and balance Zn in wt.% so as to be 5-40g/m² Zn sticking quantity. The rust preventive steel plate excellent in corrosion resistance, plating adhesion and electrodeposition coating suitability is produced by electroplating at least one side face thereof with the Fe-P two dimensional alloy containing 0.01-1.0wt.% P.

(54) METHOD FOR DIRECTLY FORMING ELECTROPLATING LAYER ON NON-CONDUCTIVE MATERIAL SURFACE

- (11) 5-287582 (A) (43) 2.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-92637 (22) 13.4.1992
 (71) OKUNO SEIYAKU KOGYO K.K. (72) SHIGERU YAMATO(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C25D5/34, H05K3/10, H05K3/24, H05K3/42, H05K3/46

PURPOSE: To easily electroplate a non-conductive material with Cu by forming an Mn oxide layer on the material surface and dipping the material in a specified org. monomer soln. to form a conductive polymer coating film.

CONSTITUTION: The surface of a non-conductive material is dipped in a soln. of an alkaline permanganate and cleaned, and an Mn oxide layer is formed on the surface. The material is then dipped in an org. monomer soln. kept at pH < 4 and contg. 1-9g/l of aniline or its derivative, at least one kind among borofluoric acid, perchloric acid, sulfuric acid, aromatic sulfonic acid or further at least one kind of the fine powder of the conductive material such as C, Pd-Sn colloid, copper sulfide, nickel sulfide and ITO. An org. monomer is converted into a polymer film by the oxidation reaction of the org. monomer with manganese oxide to make the non-conductive material conductive. Consequently, the non-conductive material surface is easily electroplated with Cu without using troublesome chemical plating.

(54) METHOD FOR DIRECTLY FORMING ELECTROPLATING LAYER ON NON-ELECTROCONDUCTIVE MATERIAL SURFACE

- (11) 5-287583 (A) (43) 2.11.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 4-85434 (22) 7.4.1992
 (71) OKUNO SEIYAKU KOGYO K.K. (72) SHIGERU YAMATO(2)
 (51) Int. Cl.⁵. C25D5/54, C25D7/00, H05K3/18, H05K3/42, H05K3/46

PURPOSE: To make an insulating part electroconductive only by an electrolytic copper plating process without necessitating an electroless copper plating process.

CONSTITUTION: Processes are as follows. The non-electroconductive material is treated by an alkaline permanganate solution to form a manganese oxide layer on the surface. Next, the non-electroconductive material is dipped into an aq. catalyst solution containing at least one kind of palladium, platinum, gold, silver and copper and at least one kind of nitrogen-containing sulfur compounds composed of thiourea and its derivative. The non-electroconductive material is reduction treated by an alkaline solution containing at least one kind of sodium borohydride, sodium hypophosphite, hydrazine and dimethyl amine borane. Next, the non-electroconductive material is activated and an electroplating layer is formed on the non-electroconductive material.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-287583

(43)公開日 平成5年(1993)11月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D	5/54			
	7/00	J		
H 0 5 K	3/18	B	7511-4E	
	3/42	B	7511-4E	
	3/46	N	6921-4E	

審査請求 未請求 請求項の数6(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-85434	(71)出願人	591021028 奥野製薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町 4 丁目 7 番10号
(22)出願日	平成 4 年(1992) 4 月 7 日	(72)発明者	大和 茂 大阪府大阪市城東区成育 4 - 7 - 3
		(72)発明者	大原田 明美 大阪府守口市寺方本通 1 - 12
		(72)発明者	只腰 光章 大阪府大阪市鶴見区今津南 2 - 1 - 9
		(74)代理人	弁理士 三枝 英二 (外 4 名)

(54)【発明の名称】 非導電性材料表面に電気メッキ層を直接形成する方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】無電解銅メッキ工程を必要とすることなく、電気銅メッキ工程のみによって絶縁性部分の導通化を可能とする方法を提供する。

【構成】下記の工程で処理する。非導電性材料をアルカリ性過マンガン酸塩溶液により処理し、その表面にマンガン酸化物層を形成させる。次にこの非導電性材料をパラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する。次にこの非導電性材料を水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボランの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液により還元処理する。次にこの非導電性材料を活性化する。次にこの非導電性材料に電気メッキ層を形成させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】非導電性材料を下記の工程で処理することを特徴とする非導電性材料のメッキ方法：

(1) 非導電性材料をアルカリ性過マンガン酸塩溶液により処理し、その表面にマンガン酸化物層を形成させる工程、(2) 上記(1)工程からの非導電性材料をパラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する工程、(3) 上記(2)工程からの非導電性材料を水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボランの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液により還元処理する工程、(4) 上記(3)工程からの非導電性材料を活性化する工程、および(5) 上記(4)工程からの非導電性材料に電気メッキ層を形成させる工程。

【請求項2】請求項1に記載のメッキ方法において、

(2) 工程における触媒水溶液中の金属イオン濃度が、0.1～10g/lの範囲内にあり、含窒素硫黄化合物濃度が、金属イオン1モルに対し1～4モルの範囲内にあるメッキ方法。

【請求項3】請求項2に記載のメッキ方法において、含窒素硫黄化合物がチオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジドおよびジメチルチオ尿素のいずれかであるメッキ方法。

【請求項4】両面プリント配線板或いは多層プリント配線板を下記の工程で処理することを特徴とするプリント配線板のスルーホールメッキ方法：

(1) 穴開けして洗浄したプリント配線板をアルカリ性過マンガン酸塩溶液により処理し、スルーホール内壁の非導電性部分にマンガン酸化物層を形成させる工程、

(2) 上記(1)工程からのプリント配線板をパラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する工程、(3) 上記(2)工程からのプリント配線板を水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボランの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液により還元処理する工程、(4) 上記(3)工程からのプリント配線板の銅箔部分を過加硫酸塩または硫酸一過酸化水素を含む酸化性水溶液によりエッチング洗浄する工程、および(5) 上記(4)工程からのプリント配線板のスルーホール部分を活性化する工程、および

(6) 上記(5)工程からのプリント配線板のスルーホール部分に電気メッキ層を形成させる工程。

【請求項5】請求項4に記載のメッキ方法において、

(2) 工程における触媒水溶液中の金属イオン濃度が、0.1～10g/lの範囲内にあり、含窒素硫黄化合物濃度が、金属イオン1モルに対し1～4モルの範囲内にあるメッキ方法。

【請求項6】請求項5に記載のメッキ方法において、含窒素硫黄化合物がチオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジドおよびジメチルチオ尿素のいずれかであるメッキ方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非導電性材料表面に直接電気メッキ層を形成させる方法に関し、さらに詳しくはプリント配線板のスルーホールに直接電気メッキ層を形成させる方法に関する。

【0002】本明細書において、“％”とあるのは、“重量％”を意味するものとする。

【0003】

【従来技術とその問題点】プリント配線板に対してスルーホールメッキを行なう方法としては、主としてサブトラクティブ法が採用されている。この方法では、絶縁性基材からなる表面材および内面に銅箔を接着した基板を穴明けし、穴内部の絶縁性部分に薄い無電解銅メッキを析出させることにより絶縁性部分を導通化した後、電気銅メッキにより厚い銅皮膜を形成して、銅箔間の導通を確保し、電気回路を作成する。

【0004】この方法は、すでに技術的に確立された信頼性の高い方法であり、約20年使用され続けてきた実績を有している。しかしながら、この方法は、絶縁性部分の導通化を図るために、複雑な前処理工程を必要とする無電解メッキ工程を必須とする。この無電解メッキ工程で使用するメッキ液は、自己分解性が強いので、厳密な浴管理を必要とし、また銅を析出させる還元剤として毒性の高いホルマリンを使用する必要があり、さらに極く薄い銅皮膜を得るにも長時間を要するなどの種々の欠点を有している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、従来法における大きな技術的制約となっていた無電解銅メッキ工程を必要とすることなく、電気銅メッキ工程のみによって絶縁性部分の導通化を可能とし、処理工程の簡略化、処理時間の短縮、作業環境の改善などにより、生産性の向上を図ることを主な目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の工程を組合わせて採用する場合には、上記の目的を達成し得ることを見出した。また、この特定工程の組合せは、一般の非導電性材料に直接電気銅メッキ層を形成させる場合にも、有用であることを見出した。

【0007】即ち、本発明は、下記の方法を提供するものである；

1 非導電性材料を下記の工程で処理することを特徴とする非導電性材料のメッキ方法：

50 (1) 非導電性材料をアルカリ性過マンガン酸塩溶液に

より処理し、その表面にマンガン酸化物層を形成させる工程、(2) 上記(1)工程からの非導電性材料をパラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する工程、

(3) 上記(2)工程からの非導電性材料を水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボランの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液により還元処理する工程、(4) 上記(3)工程からの非導電性材料を活性化する工程、および(5) 上記(4)工程からの非導電性材料に電気メッキ層を形成させる工程。

【0008】2 上記項1に記載のメッキ方法において、(2)工程における触媒水溶液中の金属イオン濃度が、0.1~10g/lの範囲内にあり、含窒素硫黄化合物濃度が、金属イオン1モルに対し1~4モルの範囲内にあるメッキ方法。

【0009】3 上記項2に記載のメッキ方法において、含窒素硫黄化合物がチオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジドおよびジメチルチオ尿素のいずれかであるメッキ方法。

【0010】4 両面プリント配線板或いは多層プリント配線板を下記の工程で処理することを特徴とするプリント配線板のスルーホールメッキ方法：

(1) 穴開けして洗浄したプリント配線板をアルカリ性過マンガン酸塩溶液により処理し、スルーホール内壁の非導電性部分にマンガン酸化物層を形成させる工程、

(2) 上記(1)工程からのプリント配線板をパラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する工程、(3)

上記(2)工程からのプリント配線板を水素化ホウ素ナ

グリコールエーテル系溶剤	50~900ml/l、より好ましくは100~300ml/l
水酸化ナトリウム	1~50g/l、より好ましくは5~30g/l
界面活性剤	適量
処理温度	20~80℃、より好ましくは40~70℃
処理時間	1~10分、より好ましくは2~7分

過マンガン酸塩溶液処理

次いで、供試材を常法に従って過マンガン酸塩溶液によるエッチング処理に供する。エッチング処理条件も、特

KMnO ₄ またはNaMnO ₄	20~100g/l、より好ましくは40~60g/l
KOHまたはNaOH	5~50g/l、より好ましくは30~40g/l
界面活性剤	適量
処理温度	50~95℃、より好ましくは70~90℃
処理時間	1~15分、より好ましくは2~8分

従来法では、膨潤処理され、過マンガン酸塩溶液によるエッチング処理を受けた供試材は、引続き中和処理されて、形成されたマンガン酸化物層を除去されるが、本発明においては、引続く触媒処理に際して触媒金属イオンの吸着量を増大させるために、そのまま残存させる。

* トリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボランの少なくとも1種を含むアルカリ性溶液により還元処理する工程、(4) 上記(3)工程からのプリント配線板の銅箔部分を過加硫酸塩または硫酸一過酸化水素を含む酸化性水溶液によりエッチング洗浄する工程、および(5) 上記(4)工程からのプリント配線板のスルーホール部分を活性化する工程、および(6) 上記(5)工程からのプリント配線板のスルーホール部分に電気メッキ層を形成させる工程。

10 【0011】5 上記項4に記載のメッキ方法において、(2)工程における触媒水溶液中の金属イオン濃度が、0.1~10g/lの範囲内にあり、含窒素硫黄化合物濃度が、金属イオン1モルに対し1~4モルの範囲内にあるメッキ方法。

【0012】6 上記項5に記載のメッキ方法において、含窒素硫黄化合物がチオ尿素、チオアセトアミド、チオセミカルバジドおよびジメチルチオ尿素のいずれかであるメッキ方法。

【0013】本発明方法は、一般の非導電性材料表面、両面プリント配線基板および多層プリント配線基板のスルーホールの絶縁性部分などに直接電気銅メッキ層を形成させることができる。但し、以下においては、両面プリント配線基板或いは多層プリント配線基板のスルーホール絶縁性部分への直接電気銅メッキ層の形成を例として、各工程毎に順次説明を行なう。

【0014】膨潤

本発明方法においては、まず、穴開けし、洗浄したプリント配線基板(以下供試材という)を常法に従って膨潤処理する。膨潤処理条件は、特に限定されるものではないが、その一例を挙げれば、下記の通りである。

【0015】

※に限定されるものではないが、その一例を挙げれば、下記の通りである。

【0016】

★【0017】触媒水溶液処理

次いで、供試材を、パラジウム、白金、金、銀および銅の塩の少なくとも1種とチオ尿素およびその誘導体からなる含窒素硫黄化合物の少なくとも1種とを含む触媒水溶液に浸漬する。触媒金属の塩としては、塩化物、硫酸

塩、硝酸塩、亜硝酸塩、シアン化物塩などの水溶性塩があげられる。また、チオ尿素の誘導体としては、チオアセトアミド、チオセミカバジド、ジメチルチオ尿素など *

触媒金属イオン
含窒素硫黄化合物

処理温度
処理時間

0.1 ~10g/l、より好ましくは0.2 ~5g/l
金属イオン1モルに対して、1~4モル、より好ましくは1.5~3モル
5 ~50℃、より好ましくは10~30℃
0.1 ~10分、より好ましくは1 ~3 分

本発明においては、触媒水溶液に含有させた含窒素硫黄化合物の少なくとも1種が、基板の銅箔表面に強く吸着されて銅箔上への触媒金属の析出を防止するとともに、触媒金属イオンのマンガノ酸化物層への吸着を著しく促進する。

【0019】還元処理

次いで、供試材を、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ヒドラジンおよびジメチルアミンボラン ※

還元剤
アルカリ性塩
処理温度
処理時間

0.5 ~20g/l、より好ましくは1 ~10g/l
0 ~10g/l、より好ましくは0.5 ~5g/l
20~60℃、より好ましくは30~50℃
0.5 ~10分、より好ましくは1 ~5 分

前記の工程で吸着された触媒金属イオンは、この工程において、純粋な導電性金属に還元されるので、無電解めっきを行なうことなく、直接電気鍍金を行なうことが可能となる。

【0021】ソフトエッチング処理

過硫酸塩タイプ

過硫酸ナトリウム

または過硫酸アンモニウム

硫酸 (98%)

処理温度

処理時間

50~300g/l、より好ましくは100 ~200g/l
0 ~50ml/l、より好ましくは5 ~20ml/l
10~40℃、より好ましくは20~30℃
0.5 ~3 分、より好ましくは1 ~2 分

硫酸-過酸化水素タイプ

硫酸 (98%)

過酸化水素 (35%)

安定剤

処理温度

処理時間

10~150ml/l、より好ましくは30~100ml/l
30~200ml/l、より好ましくは50~150ml/l
適量
10~50℃、より好ましくは20~40℃
0.5 ~5 分、より好ましくは1 ~3 分

活性化処理

次いで、供試材を常法に従って活性化処理に供する。活性化処理液およびその条件も、特に限定されるものではない ☆40

硫酸 (98%)
処理温度
処理時間

10~150ml/l、より好ましくは50~100ml/l
10~30℃、より好ましくは15~25℃
0.1 ~3 分、より好ましくは0.5 ~1 分

電気メッキ処理

次いで、供試材を常法に従って電気メッキ処理に供する。電気メッキ処理浴および処理条件は、特に限定され ◆

硫酸銅メッキ浴

硫酸銅

硫酸

塩素イオン

40~100g/l、より好ましくは60~80g/l
100 ~300g/l、より好ましくは150 ~250g/l
30~100mg/l、より好ましくは40~80mg/l

* が例示される。触媒水溶液処理に際しての具体的な液組成および条件は、大要以下の通りである。

【0018】

※の少なくとも1種からなる還元剤を含むアルカリ性水溶液により還元処理する。使用するアルカリ性塩としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、酢酸ナトリウムなどがあげられる。還元処理に際しての具体的な液組成および条件は、大要以下の通りである。

【0020】

★次いで、供試材を常法に従ってソフトエッチング処理に供する。ソフトエッチング処理液およびその条件も、特に限定されるものではないが、その具体例を挙げれば、下記の通りである。

★ 【0022】

☆ないが、その具体例を挙げれば、下記の通りである。

【0023】

◆るものではないが、その具体例を挙げれば、下記の通りである。

【0024】

光沢剤	適量
処理温度	10~40℃、より好ましくは15~30℃
陰極電流密度	0.5 ~10A/dm ² 、より好ましくは1 ~5 A/dm ²
ピロリン酸メッキ浴	
ピロリン酸銅	50~100g/l、より好ましくは60~80g/l
ピロリン酸カリウム	200 ~500g/l、より好ましくは250 ~400g/l
アンモニア水 (28%)	1 ~7ml/l、より好ましくは2 ~4ml/l
光沢剤	適量
処理温度	40~70℃、より好ましくは50~60℃
陰極電流密度	0.5 ~8A/dm ² 、より好ましくは1 ~5 A/dm ²

本発明方法は、銅箔層を有しない一般の非導電性材料への直接電気銅メッキ層の形成にも、適用できる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、無電解銅メッキ工程を経ることなく、非導電性材料表面に直接電気銅メッキ層を形成することができる。従って、電気銅メッキ層の形成に至るまでの時間が、無電解銅メッキ工程を必須とする従来法に比して、約1/3程度に短縮されるので、産業上の利益は、極めて大きい。

【0026】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0027】実施例1

穴明けしたFR-4基板を水溶性溶剤と界面活性剤を含むアルカリ性溶液（膨潤液）中60℃で5分間処理した後、水洗して過マンガン酸カリウム50g/lと水酸化ナトリウム20g/lを含む水溶液（過マンガン酸エッチング液）中80℃で8分間処理した。

【0028】上記の様に処理した基板を十分に水洗した後、塩化パラジウム1g/l、塩酸1ml/lおよびジメチルチオ尿素1g/lを含む触媒液に25℃で3分間浸漬した。次いで、基板を水洗し、ジメチルアミンボラン10g/lおよび水酸化ナトリウム5g/lを含む還元液により50℃で2分間処理した。次いで、基板を水洗し、過硫酸ナトリウム200g/lおよび硫酸10ml/lを含む水溶液（ソフトエッチング液）中25℃で1分間その銅箔部分をエッチング洗浄し、硫酸50ml/lを含む活性液により約30秒間活性化した後、下記の硫酸銅メッキ浴を使用して、温度25℃、陰極電流密度2.5A/dm²の条件下に5分間電気メッキを行なった。

【0029】

硫酸銅	80g/l
硫酸	180g/l
塩素イオン	50mg/l
プリント配線板用	
硫酸銅光沢剤	2.5ml/l

（商標“トップルチナ81-HL”、奥野製薬工業（株）製）

メッキ完了後に、基板のスルーホール内壁は、完全に銅 * 50

* メッキ皮膜で覆われていた。

【0030】実施例2

穴明けしたFR-4基板を実施例1と同様にして膨潤処理し、過マンガン酸エッチングし、十分に水洗した後、塩化パラジウム1g/l、塩酸1ml/lおよびチオ尿素1g/lを含む触媒液に25℃で3分間浸漬した。次いで、基板を水洗し、次亜リン酸ナトリウム10g/lおよび水酸化ナトリウム2g/lを含む還元液により50℃で3分間処理した。次いで、基板を水洗し、過酸化水素50ml/l、硫酸100ml/lおよび少量の安定化剤を含む水溶液（ソフトエッチング液）中30℃で30秒間その銅箔部分をエッチング洗浄し、硫酸50ml/lを含む活性液により約30秒間活性化した後、実施例1と同様の硫酸銅メッキ浴を使用して、温度25℃、陰極電流密度2.5A/dm²の条件下に1分間電気メッキを行なった。

【0031】メッキ完了後に、基板のスルーホール内壁は、完全に銅メッキ皮膜で覆われていた。

【0032】実施例3

30 穴明けしたFR-4基板を実施例1と同様にして膨潤処理し、過マンガン酸エッチングし、十分に水洗した後、硫酸パラジウム1g/l、硫酸1ml/lおよびチオアセトアミド2g/lを含む触媒液に35℃で1分間浸漬した。次いで、基板を水洗し、水素化ホウ素ナトリウム5g/lおよび水酸化ナトリウム10g/lを含む還元液により50℃で2分間処理した。次いで、基板を水洗し、過酸化水素50ml/l、硫酸100ml/lおよび少量の安定化剤を含む水溶液（ソフトエッチング液）中30℃で30秒間その銅箔部分をエッチング洗浄し、硫酸50ml/lを含む活性液により約30秒間活性化した後、実施例1と同様の硫酸銅メッキ浴を使用して、温度25℃、陰極電流密度2.5A/dm²の条件下に1分間電気メッキを行なった。

【0033】メッキ完了後に、基板のスルーホール内壁は、完全に銅メッキ皮膜で覆われていた。

【0034】実施例4

厚さ3.2mmの10層多層基板を使用して、実施例2と同様にして処理を行なった。

【0035】1分間のメッキ処理後には、基板のスルーホール内壁は、完全に銅メッキ皮膜で覆われていた。